

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-224153

(43)公開日 平成6年(1994)8月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	A	9277-4M		
C 2 3 F 4/00	A	8414-4K		
	E	8414-4K		

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平5-271733

(22)出願日 平成5年(1993)10月29日

(31)優先権主張番号 9 7 3 3 8 0

(32)優先日 1992年11月9日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MACHINES CORPO  
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 シュ・ジェン・ジェン

アメリカ合衆国12590、ニューヨーク州ワ  
ッピンガーズ・フォールズ、シャーウッド・  
フォリスト 37イー

(74)代理人 弁理士 合田 深 (外3名)

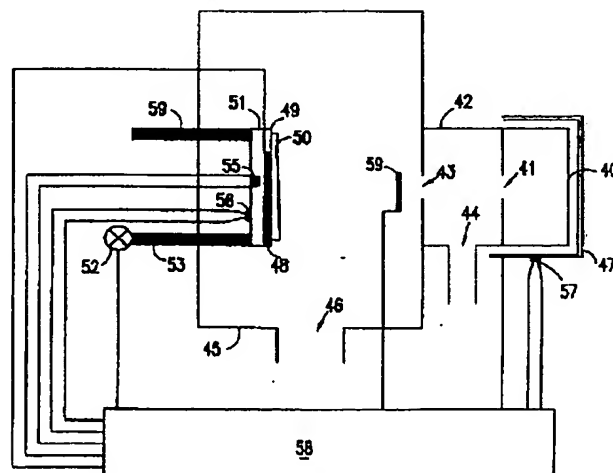
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エッチング方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 膜を含む反応物の表面滞在時間、厚さ、および組成を制御することによって、薄い層を正確にエッチングし除去するための新規の装置および方法に関する。

【構成】 本発明の装置は、チャンバと、前記チャンバに反応物を供給する手段と、前記反応物によってエッチングすることができる、基板上の材料と、前記チャンバ内で前記基板を支持する手段と、前記材料の表面上の、前記反応物を含む膜と、前記膜の性質および持続時間を調整する手段とを備えており、前記チャンバに前記反応物が供給されたとき、前記反応物が前記材料の表面上に膜を形成するように前記諸構成要素が配置されており、前記膜により前記基板から前記材料が正確に制御された量だけ除去されるように、前記膜の性質および持続時間が前記制御手段によって制御される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チャンバと、

前記チャンバに反応物を供給する手段と、

前記反応物によってエッチングすることができる、基板  
上の材料と、

前記チャンバ内で前記基板を支持する手段と、

前記材料の表面上に前記反応物を含む膜と、

前記膜の性質および持続時間を制御する手段という各構  
成要素を備え、前記チャンバに前記反応物が供給されたとき、前記反応  
物が前記材料の表面上に膜を形成するように前記諸構成  
要素が配置されており、前記膜により前記基板から前記  
材料が正確に制御された量だけ除去されるように、前記  
膜の性質および持続時間が前記制御手段によって制御さ  
れることを特徴とする、エッチング装置。【請求項2】前記膜が、反応物分子の凝縮層または吸着  
層であることを特徴とする、請求項1に記載の装置。【請求項3】(a) 真空チャンバ内で、エッチングすべ  
き材料を有する基板を支持する段階と、(b) 反応物を含むガスを前記チャンバ内に十分な圧力  
で導入して、前記材料の表面上に反応物の膜を形成する  
段階と、(c) 前記材料の表面上の前記膜の組成および滞在時間  
を制御することにより、前記基板の材料を正確な量だ  
けエッチングする段階と、(d) チャンバまたは前記基板の表面から不要な反応物  
および反応生成物を除去する段階とを含むことを特徴と  
する、エッチング方法。【請求項4】前記膜が反応物分子の凝縮層または吸着層  
であり、前記凝縮膜または吸着膜の滞在時間および組成  
を制御する段階が、前記基板の温度をチャンバ内の他の  
表面の温度よりも低く維持することにより、前記表面上  
のどの部分でも前記反応物の凝縮をほぼ完全になくする  
段階を含むことを特徴とする、請求項3に記載の方法。【請求項5】前記膜の滞在時間および組成を制御する段  
階が、凝縮供給源を基板の温度以下の温度に維持しなが  
ら反応チャンバを排気する段階を含み、供給源が開か  
れ、遮断弁を閉じることによってチャンバがポンプから  
分離されて、チャンバ内の圧力が急速に最終圧力まで上  
がり、その後希望の程度の反応が起こった後にチャンバ  
を閉じることとする、請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、全般的に、半導体構造  
や超小型電子デバイスなどで基板上の薄い材料層をエッ  
チングまたは除去する方法に関する。さらに詳細には、  
本発明は、エッチングすべき薄い層の表面上に形成され  
た膜の表面滞在時間、組成、および厚さを制御する手段  
を使用して、薄い層を正確な量だけ除去するための装置  
および方法に関する。

【0002】

【従来の技術】基板から薄膜を除去するために、以前か  
らエッチャント水溶液が使用されてきた。しかし、湿式  
エッチング技術には多数の欠点がある。これらの欠点  
は、湿式洗浄および湿式エッチングによって微粒子やそ  
の他の汚染が発生する半導体工業では特に顕著である。  
したがって、気状エッチャントを使用する工程が好まし  
い。【0003】湿式エッチングと気状エッチングの両方に  
共通するもう1つの好ましくない特徴は、一般にエッチ  
ングが等方性であること、および薄い層の除去用に考案  
されたエッチャントの制御された供給源が使用されない  
ことである。損傷を与えずに保持しなければならないフ  
ィーチャがあるので、層を正確な量だけエッチングする  
必要があることがしばしばである。たとえば、無制御の  
等方性エッチングでは、抗エッチング性の2つの層の間  
にエッチングすべき材料が挟まれているとき、好ましく  
ない間隙が形成される。たとえば、図1に示すように、  
層1および基板3は抗エッチング性であり、層2は等方  
性エッチング工程で容易にエッチングされる。層1中に  
開口部を作成する場合、層2を等方性エッチングする  
と、層2の、層1の開口部の下側にある部分に間隙4が  
できる。したがって、オーバエッチングしたり、エッチ  
ングされない層の間隙を目立たせたりせずに、当該  
の層を正確な厚さだけエッチングすることのできる、制  
御されたエッチング・システムが必要なことは明らかで  
ある。【0004】半導体工業において最も重要な洗浄段階お  
よびエッチング段階の1つは、シリコンの表面から自然  
酸化物を除去することである。HFを含む水溶液への浸  
漬による酸化物のエッチングによって、清浄なSi表面  
をケイ素のダングリング・ボンドの水素原子による成端  
により化学的に不動態化することができる。化学的不動  
態化によって、空気にさらされたときのシリコンの再酸  
化が軽減されるが、微粒子や大きな有機分子による汚染  
は軽減されない。水性二酸化ケイ素除去プロセスを、粒  
子汚染を最小限に抑えるように設計された減圧マルチチ  
ャンバ・ウェーハ処理ツールと統合することは困難であ  
る。したがって、液体中ではなく、低圧の気相中で行わ  
れる工程が必要である。【0005】二酸化ケイ素は、水溶液を使用せずに媒質  
または低圧の反応性分子もしくはイオンを使用して行わ  
れる多数の方法で、うまくエッチングまたは除去されて  
いる。その例として、反応性イオン・エッチング(RIE)  
や、ウェーハを900℃に加熱して $Si(s) + SiO_2(s) = SiO(g)$ の反応を起こす方法があ  
る。しかし、これらの技術では、エッチングすべき材料  
層や反応物分子を含む凝縮膜との反応によってエッチ  
ングするわけではない。したがって、これらの技術は従来  
技術とみなされず、それについて論じない。

【0006】従来技術は一般に、反応中に表面上に膜が存在する反応に関係している。表面上の膜の存在を認識しない技術もある。また、膜の存在とエッチングにおけるその役割を認識するが、膜の重要性や膜を適切に制御する方法を認識しない技術もある。以下に述べるように、従来技術では、うっかりレジーム間で遷移が生じると、制御が不正確になり失われることがしばしばである。

【0007】二酸化ケイ素のエッチングにおいて、従来技術では、テトラエトキシシラン(TEOS)、熱二酸化ケイ素、およびその他の種類の二酸化ケイ素で異なるエッチング速度が報告されている。エッチング速度は、二酸化ケイ素に対する反応物の反応性によって制限される。反応性は、二酸化ケイ素の構造および組成の違いに応じて変わる。反応物が膜を通過する速度が、これらの酸化物に対する反応速度を制限することはなかった。

【0008】米国特許第4264374号は、気状蒸気を使用してシリコンから自然酸化物を除去する方法を開示している。大気圧に近いHF、H<sub>2</sub>O、およびN<sub>2</sub>の気状混合物にさらすことによる酸化物のエッチングは、シリコンを除去せずに二酸化ケイ素を除去する選択性が極めて高い。工程の圧力が増すにつれて、粒子および気状不純物による汚染の問題が増大していく。したがって、より圧力の低い工程が必要である。

【0009】ディール(Deal)ら(Appl. Phys. 36:3370, 1965年)およびノバック(Novak)(Solid State Technology, 31:39, 1988年)に記載された装置は、現在入手可能であり、HFおよびH<sub>2</sub>Oを含む気状混合物を使用して酸化物層をエッチングするように設計されている。しかし、この装置は、エッチング・システムにおける凝縮膜の表面滞在時間、厚さ、または組成を制御するようには設計されていない。この装置では、バブラと称する容器内で水またはHF水溶液中に不活性ガスの気泡を通す。不活性ガス中で伴出される水蒸気またはHFと水蒸気の圧力は、バブラの温度での蒸気圧に等しい。また、流量調整器で、基板を保持する加熱されないチャンバへのガスの導入を調節している。バブラおよびガス配管は加熱される。上記のディールらの装置では、基板を加熱することができ、システムのポンピング速度を変えることによって全圧を調節することができる。システム内に水晶微量てんびんはなく、基板を冷却することはできない。エッチングは、高チャンバ圧力に制限される。この装置は、反応チャンバを真空ポンプから分離することのできないフロー・システムである。

【0010】酸化物を除去するためのもう1つの方法について、シリコンのマイクロ波放電洗浄に関する報告中でニシノらが述べている(Proceedings of the Symposium on Dry Process, Inst. of Elec. Eng. of Japan, 東京, 1989年10月30日, p.90)。自然酸化物で覆われたシリコンを、フッ化アンモニウムを充填した加熱容器か

らのガスにさらし、またはNH<sub>3</sub>およびNF<sub>3</sub>ガス中でマイクロ波放電にかけた後、シリコンの温度を上げると、酸化物を除去することができる。別の実験では、放電中で前駆体分子を活性化すると、HFおよび硫酸が形成された。ニシノらは、図1に示した種類の間隙も、オーバエッチングなどによって生じる他の好ましくない効果も扱っていない。

【0011】要約すると、反応物を含む凝縮膜によるエッチング用の従来技術の装置は、膜の組成および滞在時間を制御できるように設計されていない。従来技術の装置では、微量てんびんなどの薄膜のモニタ、チャンバにおいて温度の最も低い点としてウェーハを維持する手段、NH<sub>3</sub>およびHFの別々のガス供給源、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、HFの供給源、重フッ化アンモニウム供給源、エフュージョン・セルなどの低圧源または差圧排気領域を持つ低圧源が欠けており、チャンバ壁温度を凝縮された液体または固体である反応物供給源の温度より上に維持できず、ガス供給源とチャンバの間の弁が同時に開閉できない。

【0012】従来技術のエッチング・システムの設計は、当時知られていた設計および方法に必然的に依存しており、反応物が表面上に凝縮しないときに表面のエッチングに使用される、反応性イオン・エッチング・システムなどの利用可能なシステムの設計を検討することによって理解することができる。エッチングすべき表面に反応物が衝突する速度は、チャンバ内の反応物の圧力に比例する。反応物の圧力が基板の温度でのその蒸気圧を下回っているかぎり、反応物は、短時間の間表面上に吸着されることはあるが、凝縮して多分子層を形成することはない。反応物の圧力、したがって反応速度は、たとえばチャンバに取り付けられたポンプによって、チャンバに反応物を入れる速度と、反応物をチャンバから取り除く速度を変えることによって制御される。チャンバへの反応物の導入速度は、流量計で調節することができる。また、従来技術では、エッチングすべき表面上に凝縮した反応物の膜が形成されるときには反応の開始および制御が非常に異なるとしても、エッチングすべき基板の表面上に反応物が凝縮するときに反応を実施するためにこの種の装置が使用されている。これらの違いについては、以下で詳細に説明する。

【0013】表面上に凝縮反応物膜が形成されるときは、凝縮膜の組成が気相の組成よりも重要である。気状反応物は、エッチングすべき表面と直接接触しないので、気相中の反応物の分圧はそれほど重要ではない。一方、凝縮反応物膜は表面と接触するので、表面がエッチングされる速度と、エッチングされる表面の割合を求める際に、気状大気組成よりも凝縮反応物膜の組成の方が重要である。気状反応物は凝縮膜を通して表面に運ばれるので、ガスの組成は反応に対して間接的に影響を及ぼすだけである。重要な問題は、ウェーハの表面よりも

低温になる可能性のあるチャンバ壁やウェーハ・マウント領域など、エッチングすべき層以外の表面上に凝縮多分子層が形成される可能性があることである。これらの外部表面上に形成される層は反応物の供給源または排出先として働く可能性があり、その場合、チャンバに導入されるガスの組成およびタイミングと、エッチングすべきウェーハの表面上の反応物層の組成および滞在時間との間に定義可能な関係がなくなる。

【0014】上記のディールらは、気相エッチング中の酸化物の表面における水性膜の存在について述べているが、膜を制御することの重要性を認識していない。その代わり、ディールおよびノバックが記載したシステムは流量計を使用して、チャンバに反応物を導入している。図2を参照すると、従来技術の装置の動作は次のように述べることができる。貯蔵器Aからの窒素が質量流量調整器Bを通過し、水を含むバブラCまたはHFと水を含むバブラDに入る。ガスは、バブラを通過させた後、室温のホルダG上にウェーハFを装着したチャンバEに入る。ガスおよび反応生成物が、排出される前に、チャンバから調整弁Hを通過する装置もある。

【0015】このシステムは、凝縮反応物の層を伴わないエッチング反応に適しているが、エッチングすべき層の表面上に凝縮反応物が形成されるときに起こる反応では困難が生じる可能性がある。流量計が一定の速度でチャンバにガスを導入すると、圧力が徐々に上がっていく。これは、真空ポンプでガスを除去する速度が、ガスがチャンバに導入される速度と同じになるのに十分な圧力に達するまで続く。この緩慢な圧力上昇によって、凝縮の開始時間があいまいになり、膜厚が一定でなくなり、組成が不明確になる。

【0016】表面での気相の成分からの膜の形成は、表面の温度と、ガス成分の分圧によって調節されることが分かっている。ガス成分の分圧が蒸気圧以上の値に上昇すると、凝縮膜が形成される。圧力上昇が緩慢な場合、凝縮の開始時間はあいまいである。凝縮が開始すると、膜のガス成分の分圧は成分の蒸気圧と等しいままになる。システム・ポンプは、膜の成分を導入速度と同じ速度で除去することができないので、凝縮が継続し、凝縮膜の厚さが増加していく。

【0017】したがって、上記のディールらおよびノバックに記載された装置による膜除去の程度の制御は困難である。流量調整器を使用するので、チャンバ内の水とHFの分圧は流れを開始した後徐々に上昇する。したがって、凝縮が発生し反応が開始する時間が、明確に特定できない。膜厚は時間の経過と共に増加する。膜の上にあるガスの組成は、時間の経過につれて複雑な形で変化する。というのは、反応  $(\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O})$  が進むにつれて、HFが消費され、副生成物として  $\text{H}_2\text{O}$  が生成されるからである。このため、エッチングされる酸化物の表面積が、ガスの組成に影響を及

ぼすことがある。最後に、チャンバ壁上の凝縮が、HFの追加の予測不能な供給源または排出先として働く。というのは、気相HFがチャンバ壁上の凝縮膜中のHFと交換されるからである。

【0018】ガスの成分と凝縮膜の成分の交換は、ファリントン・ダニエルズ(Farrington Daniels)およびロバート・アルバーティ(Robert Albery)著、Physical Chemistry (第3版、1966年、Wiley、ニューヨーク)のp.148の図2bを参照すると理解できる。そこには、ベンジンとトルエンの2成分混合物の蒸気の平衡組成が、温度の関数として、液体の組成からどのように変化するかが示されている。これと同様な曲線が、HF/H<sub>2</sub>Oを含むすべての混合物に適用できる。x軸は混合物の分別組成を示しており、y軸は温度を示している。点bの組成を持つ蒸気は、チャンバに導入すると、温度が約94℃より低い物体上で凝縮する。点dで表される蒸気の組成は、点cで表される液体の組成とまったく異なる。言い換えると、凝縮が発生した直後に、再蒸発によって凝縮膜と気相の両方の組成が変わる。

【0019】時間の経過に伴うこれらの組成の変化の詳細は、壁および基板上の凝縮膜の絶対量および相対量、流量、絶対圧力などに複雑に依存している。チャンバの壁および基板上の凝縮膜の絶対量および相対量も、周囲温度と、基板とチャンバの温度差に依存する。HF/H<sub>2</sub>O 2成分混合物の実曲線は、共沸混合物の存在を示している。共沸混合物とは、蒸気と、蒸気と平衡している液体と同じ組成を有する、2成分混合物のある分別組成である。ディールらは、HFおよび水の供給源としてバブラ中で共沸混合物を使用する方法について述べているが、このバブラを、水を含むバブラと組み合わせているので、チャンバ内のガス組成は共沸混合物の組成ではない。

【0020】米国特許第5030319号は、反応物を含む膜をエッチングに使用するエッチング機構に関する説明を与えている。しかし、このエッチング装置および方法は、膜の理解の点では改善されているが、いくつかの点で使用がより難しくなっている。たとえば、ガスを導入するために、フロー・システムが使用されているので、上述のすべての潜在的問題が付随する。また、反応物を直接導入するのではなく、プラズマ放電によって活性化された前駆体分子の反応によって反応物を生成している。したがって、凝縮多分子層反応物膜の形成は、温度、流量、ポンピング速度などだけでなく、放電の特性および活性化された前駆体の反応にも依存する。さらに、気相中の反応性の遊離基または分子が、ウェーハまたは壁上の膜を消費し、それと反応し、あるいはそれを化学的に変形する可能性がある。

【0021】米国特許第5030319号は、NH<sub>3</sub>およびNF<sub>3</sub>中での放電によってHFを形成することを教示している。この、HFをアンモニアと組み合わせてフ

ッ化アンモニウム層を形成することができ、このフッ化アンモニウム層が $\text{SiO}_2$ と反応して、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム生成物が形成される。また、生成物層内で反応物を溶解させても反応を起こすことができる。その結果は、反応するすべての二酸化ケイ素が酸化物表面上に膜として残るわけではないことを示唆している。米国特許第5030319号の図2は、エッチング速度および10分のエッチング時間中の膜厚を $\text{NH}_3$ と $\text{NF}_3$ の比率の関数として示している。約10ないし40Å/分のエッチング速度は、100ないし400Åの二酸化ケイ素を除去することに相当する。反応済みのすべての二酸化ケイ素が、表面に滞在するヘキサフルオロケイ酸アンモニウム生成物に変換される場合、厚さは約300ないし1200Åとなる。これは、米国特許第5030319号の図2で示される膜厚よりもはるかに厚い。反応済みの二酸化ケイ素からのシリコンの一部は、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムの形で表面上に滞在しない。生成物膜は、薄い「破れる」可能性があるが、エッチングを継続すると「破れ」なくなり、エッチングが終了する。米国特許第5030319号の図15におけるエッチングされた酸化物の最終厚さは約100Åである。これは、本明細書の図1に示すアンダーカットを防ぐのに必要な厚さをはるかに超えている。エッチング効率の低下が、問題として提示されているが、これはある長い期間エッチングする代りに短時間の反応サイクルと生成物吸着サイクルを交互に何回か実施することによって解消できる。

【0022】短い10分間の放電によって薄膜を形成する場合、膜は反応物に対して透過性を持ったままになる。放電中にアンモニアの代りに水素を使用すると、 $\text{H}_2\text{F}$ が形成され、膜の存在によって反応速度が上がる。膜によって反応が抑制されることはない。

【0023】さらに、米国特許第5030319号は、放電中の $\text{O}_2$ 原子やフッ素原子のような基が、幾つかの点で反応に影響を及ぼすことを教示している。このような基は、シリコンと二酸化ケイ素のエッチングの選択性にも影響を及ぼす。放電中に $\text{H}_2\text{SO}_4$ および $\text{HF}$ が形成されるとき、凝縮膜が厚いと膜内でフッ素原子が消費されるが、凝縮膜が薄いときは消費されない。膜が薄いときは、シリコンはエッチングされる。膜が厚いと、シリコンはエッチングされない。これらの反応によって、エッチングの制御が複雑になる可能性がある。

【0024】さらに、ウェーハ表面よりも高温の凝縮反応物供給源を使用する装置は、レジーム間の変換を行うことができることに留意されたい。反応物を徐々に導入する場合、最初は吸着膜が形成されないで、最初は反応が起こらない。反応物の圧力が少しずつ増加してウェーハ温度での蒸気圧に近づくと、表面をエッチングする吸着膜を形成することができる。吸着膜の組成は、チャンバ内のガスの組成と密接に関係する。圧力がチャンバ

内の材料の蒸気圧を超えると、多分子層の凝縮が発生する。多分子層は、特に液体多分子層である場合、貯蔵器を形成し、その組成はチャンバ内のガスの組成と直接的な関係がなくなる。従来技術では、1つ以下の層から成る吸着膜がエッチングを引き起こすレジームに停まるように設計され、かつそのように動作するシステムはない。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】従来技術で記載された装置を使用して、流量調整器によって反応物をチャンバに一定の遅い速度で導入しても、反応物膜の組成および滞在時間が制御されないで、薄い層を正確にエッチングまたは除去することはできない。たとえば、基板上に反応物の凝縮膜が形成される時間が不確かであり、基板上に凝縮膜が停まる時間の長さが分からず、チャンバの壁上と、ウェーハ・マウントのウェーハよりも低温の部分上に凝縮膜が形成される可能性があり、チャンバに導入され、最終的に凝縮し反応する反応物の割合が不明であり、低圧源の使用が容易になるほど基板が冷却されず、固体生成物の自己制限反応厚さが不確かであり、ウェーハが凝縮反応物の供給源の温度またはそれをわずかに上回る温度に維持されないため、吸着膜レジーム内で反応が起こる可能性があり、活性化された基または分子が存在するために、膜の組成が複雑になることがある。

【0026】したがって、従来技術の装置および方法の改良が必要なることは明らかである。

【0027】本発明の目的は、基板上の所望の厚さの層が正確にエッチングされるように、凝縮反応物膜の

(1) 厚さ、(2) 組成、および(3) 持続時間または表面滞在時間を制御する手段を含む方法および装置を提供することである。

【0028】

【課題を解決するための手段】本発明の装置は、チャンバと、前記チャンバに反応物を供給する手段と、前記反応物によってエッチングすることができる、基板上の材料と、前記チャンバ内で前記基板を支持する手段と、前記材料の表面上の、前記反応物を含む膜と、前記膜の性質および持続時間を調整する手段とを備えており、前記チャンバに前記反応物が供給されたとき、前記反応物が前記材料の表面上に膜を形成するように前記諸構成要素が配置されており、前記膜により前記基板から前記材料が正確に制御された量だけ除去されるように、前記膜の性質および持続時間が前記制御手段によって制御される。

【0029】本発明の方法は、(a) 真空チャンバ内で、エッチングすべき材料を有する基板を支持する段階と、(b) 反応物を含むガスを前記チャンバ内に十分な圧力で導入して、前記材料の表面上に反応物の膜を形成する段階と、(c) 前記材料の表面上の前記膜の組成および滞在時間を制御することにより、前記基板上の材料



が正確な量だけエッチングする段階と、(d)チャンバまたは前記基板の表面から不要な反応物および反応生成物を除去する段階とを含む。

【0030】本発明の重要な特徴は、反応物をエッチングするために使用される装置および方法が、基板の表面上に形成される反応物の凝縮膜または吸着膜を制御するように設計されていることである。これとは対照的に、従来技術に記載された、反応チャンバ中に反応物ガスを一定速度で導入する方法では、膜の組成も厚さも表面滞在時間も制御できない。本発明によれば、広い範囲のチャンバ圧力でエッチングを実施することができる。基板の上の層のエッチングは、エッチングすべき層上に形成された凝縮膜または分子のクラスタ（凝集物）中の反応物の化学反応によって起こる。

【0031】本発明は初めて、エッチングすべき表面上の凝縮反応物の膜の組成、厚さ、および表面滞在時間を制御する手段を提供し、それによってエッチング反応の程度を正確に制御することができるようになった。

【0032】広い範囲のシステム全圧および広い範囲の反応物分子にわたって凝縮膜を制御するには、いくつかの態様を検討する必要がある。以下に詳細に説明するように、チャンバの表面上の凝縮膜を制御または除去すると、基板上の凝縮膜の制御に役立つ。微量てんびん（水晶微量てんびんQCM）、楕円偏光計、または当業者に周知のその他の監視装置が、全圧力範囲にわたって反応物膜厚の制御を提供する。基板に気状反応物を迅速に供給することによって、反応物膜の初期凝縮の正確な時間が確立され、ガスの濃度を一定にすることができる。チャンバ全圧が低いとき、基板を冷却し、衝突が全くまたはほとんどない供給源を用いて反応物を供給すると、凝縮反応物膜の形成と制御に役立つ。凝縮膜が共沸混合物を形成する多成分混合物を含むときは、共沸混合物の組成の成分をチャンバに導入すると吸着膜の形成および制御に役立つ。

【0033】好ましい実施例では本発明の様々な態様を記載するが、本発明の個々の態様は、それぞれ凝縮反応物膜に対する制御の度合いを増大させるものであり、本発明の独自の特徴を構成している。

【0034】実際に、本発明者等は、アンモニアおよびHFを、放電中で合成する代わりに直接添加すると、米国特許第5030319号とは逆の結果が得られることを発見した。表面上の層中に化学量論量のヘキサフルオロケイ酸アンモニウム生成物が形成される。この反応は、米国特許第5030319号の活性化された反応物とは異なるモードで自己制限的であり、膜を「破る」能力は反応を終了させるうえで何の役割も果たさない。最終厚さは、図1に示した種類のアンダーカットを最小限に抑えるのに十分な程度に小さい（室温で200Å未満）ことが分かっている。米国特許第5030319号を下回る温度では、除去される二酸化ケイ素の量が減少

し、膜を通る反応物の拡散が抑制されており、最終厚さが制御できることを示している。

【0035】本発明者等はまた、他の驚くべき結果を認めた。たとえば、TEOSと熱二酸化ケイ素とSiO<sub>2</sub>を主とするその他の酸化物の初期エッチングは、それぞれ異なる速度で生じるが、生成物層を通して反応物が拡散する速度がエッチング速度を制限するようになるにつれて、生成物層の厚さが増し、エッチング速度は類似の値になってくる。生成物層中での拡散は一定であり、したがって熱酸化物よりもTEOSの方がHFの固有反応性が高いときでも、拡散によって決定される最終厚さは類似の値になる。重フッ化アンモニウムはフッ化アンモニウムよりもかなり低い圧力でエッチングを行う。-35℃より低い温度のとき、従来技術よりも何桁も低い圧力で動作することが可能であり、表面に衝突するほぼあらゆる反応物分子が、再蒸発せずに付着する。

【0036】

【実施例】本発明の上記その他の様々な目的および利点は、表面膜の形成を制御するように設計された装置および方法によって達成される。本発明では、実際の反応条件のもとである層の厚さよりも薄い膜を検出し制御する手段を使用する。これは、とりわけ水晶微量てんびんと明確に定義された反応物を使用することによって実施され、この種の反応をいくつかのレジームに分類し、圧力および温度の広い有効範囲にわたって本発明の好ましい実施例を定義するのに役立つ。主なレジームは、(1) 1つ以下の層から成る吸着膜、(2) 凝縮液体膜、および(3) 凝縮固体膜から出発する反応である。第4のレジームでは、表面膜がないとき、反応がまったく起こらない。

【0037】別段の定義がないかぎり、本明細書で使用するすべての科学技術用語は、当業者が普通に理解するのと同じ意味を持つ。本明細書に記載するものと同様なまたは同等な方法および材料を本発明の実施または試験に使用することができるが、本明細書に記載する方法および材料が好ましい。別段の言及がないかぎり、本明細書で使用または企図する技術は、当業者に周知の標準的な方法である。材料、方法、および例は、例示的なものにすぎず、限定するものではない。

【0038】本明細書では、本発明に従って、アンモニアとフッ化水素ガスを迅速に供給し、基板温度を上げることが可能な装置（図6）、フッ化水素および水を迅速に供給する装置（図6）、SiO<sub>2</sub>で被覆した基板に蒸気を供給するためのエフュージョン・セルや分子ビームなどの差圧排気源を使用する低圧エッチング用装置（図4および図5）、および微量てんびんと上記のいずれかの装置を組み合わせてエッチング反応を制御する方法について述べる。さらに、(1) 反応物の凝縮によって反応が起こる場合と、ガスにさらすことによって反応が起こる場合を区別するための方法およびその結果と、

(2) 反応が凝縮膜によって制御されることを示すための方法およびその結果を提示する。この特定のシステムは、HF およびアンモニアの前駆体ガスから凝縮膜を形成する際に  $\text{SiO}_2$  をエッチングすることを含む。

【0039】本発明の様々な実施例について説明する。

【0040】1. 反応物を迅速に供給するための装置および方法

図面、具体的には図6を参照すると、基板の表面上に凝縮した膜を制御することによって薄い層を正確にエッチングするための好ましい配置が示されている。弁10、11、12は同時に開き、反応物、または反応物と触媒を反応チャンバ13に迅速に導入する。弁10、11、12の開放直径が流量計内の調整弁の直径よりも大きいので、ガスの導入は急速である。導入の直後、導入されたガスの圧力は、基板14の温度での凝縮圧力より高い温度に維持される。その結果、基板14の表面上に凝縮膜15が形成される。導入されたガスの圧力は、基板14の温度での凝縮圧力より高いが、チャンバ13の温度での凝縮圧力より低いことに留意されたい。というのは、チャンバ13はヒータ16によって基板温度をより高い温度に加熱されるからである。基板14は、ヒータ17によって加熱し、または管18および管19内を流れる冷媒によって冷却することができる。エッチングされる層と同じ材料で被覆された結晶を含む水晶微量てんびん20と、基板14が、共に基板マウント21に取り付けられている。水晶微量てんびん20、貯蔵器圧力モニタ29、チャンバ圧力モニタ30、チャンバ温度モニタ31、およびウェーハ/微量てんびん温度モニタ32からの信号が制御装置21aに送られる。制御装置21aは、貯蔵器22、23、24の充填圧力を決定し調節する。貯蔵器は、 $\text{H}_2\text{O}$ を含む反応物の供給源34、HFを含む反応物の供給源35、および $\text{NH}_3$ を含む反応物の供給源36から、それぞれ弁25、26、27を通じて充填される。あるいは、貯蔵器はHFまたは $\text{NH}_3$ を含む溶液を保持することができ、溶液中に非反応性ガスの気泡を通すことができる。貯蔵器は単に、ある長さの管またはチャンバとすることができる。貯蔵器およびチャンバ内の圧力は、制御装置21aと弁25、26、27、10、11、12、28との接続によって調節される。簡単にするために、図面ではすべての接続は示していない。反応チャンバに通じるすべての供給源、貯蔵器、および配管を加熱して、室温(22ないし23℃)蒸気圧より高い反応物圧力を得ることができる。図では1つのガス配管供給源および貯蔵器上に加熱シュラウド37が示してある。温度センサ38からの信号が、加熱シュラウド37の温度を監視し調整する制御装置21aに送られる。図面を簡単にするため、加熱シュラウド37および温度センサ38は1つのガス配管用のものだけを示してあるが、すべての配管に、制御装置21aで制御される加熱シュラウド37および温度センサ38を備

えることができる。制御装置21aはチャンバ温度センサ31によってチャンバの温度を監視し、ヒータ16への接続を通じて温度を制御する。制御装置21aは、ウェーハ/微量てんびん温度モニタ32によってウェーハ14および微量てんびん20の温度を監視し、ヒータ17および冷媒調整弁33への接続を通じて温度を制御する。反応物の導入時に真空ポンプ(図示せず)に通じる弁28が開いているか閉じているかに応じて2つの運転モードがある。

【0041】2.  $\text{NH}_3$  およびHFの導入

反応物の導入時に真空ポンプに通じる弁28が開いている、第1の運転モードについて説明する。貯蔵器23にHFを充填し、貯蔵器24に $\text{NH}_3$ を充填する。次いで弁11および12を同時にかつ迅速に開く。反応物がチャンバを充填し、極めて短時間の間に迅速に、ウェーハ14、水晶微量てんびん20、および基板マウント21上で凝縮する。このとき、 $\text{NH}_3$  およびHFの圧力はウェーハ14の温度での蒸気圧より高く、したがって凝縮層15が形成され、エッチングすべき層の表面との反応が始まる。弁28が開いているので、凝縮膜の蒸気圧でHFおよび $\text{NH}_3$ が排出されるにつれて凝縮膜15の厚さが減少する。最終的に、未反応の凝縮したHFおよび $\text{NH}_3$ がすべて蒸発し、排出される。チャンバ内の低い大気圧では短時間で反応物が表面上に凝縮するので、凝縮膜中の反応物と気相中の反応物の交換は最小限になる。除去されるエッチングされた層の量は、基板温度、反応物膜の組成および滞在時間に依存する。除去される量に影響を及ぼす要因には、基板温度での反応物の蒸気圧、チャンバに導入される反応物の量、ポンピング速度、反応物とエッチングされる層の反応の速度がある。これらの要因はすべて、制御装置によって調節することができる。

【0042】ガス供給源が別々になっているので、高分圧のアンモニアおよびHFが必要なとき、高いウェーハ温度での容易な操作が可能になり、HFと $\text{NH}_3$ の比率を変えることができる。

【0043】3. HF/ $\text{H}_2\text{O}$ の導入

もう1つの運転モードでは、反応物の導入時にポンプへの弁28が閉じている。貯蔵器22に $\text{H}_2\text{O}$ 蒸気を充填し、貯蔵器23にHFを充填し、次いで弁10および11を開いてチャンバ13を充填する。ウェーハ14および水晶微量てんびん20上で反応物が凝縮して、凝縮層15を形成する。この状態は、チャンバ内の圧力がウェーハ14の温度での反応物の蒸気圧に降下するまで続く。ウェーハ温度が0℃より高い状態でHFおよび $\text{H}_2\text{O}$ を導入する場合のように、凝縮膜が液体のときは、凝縮層15中のすべての反応物が反応するまで、または弁28が開きチャンバ13の内容物が排出されるまで、反応を続行することができる。弁28を閉じている間は、チャンバ13内の反応物が凝縮層15の反応物と交換す

ることができる。除去されるエッチングされた層の量は、チャンバ13に導入されるHFの量によって決定される。エッチングすべき表面上に凝縮層が形成された後、貯蔵器23を再充填し、弁28を開かず弁11を開けて、追加のHFを追加することができる。反応が終了するのは、弁28を開いてチャンバ13の内容物を排出し、あるいはチャンバに導入したHFが反応したときだけである。

【0044】4. 低圧エッチング用の装置および方法  
図面、具体的には図4および図5を参照すると、低いチャンバ圧力で正確なエッチングを行うための好ましい配置が示されている。主要な特徴は、反応物蒸気の差圧排気源である。低圧で動作するエフュージョン・セルは特に望ましい特徴であり、これによって、高圧で存在する可能性がある汚染物にウェーハがさらされることはなくなる。あるいは、超音速源を使用することもできる。

【0045】反応物供給源40を、重フッ化アンモニウムで充填して、ヒータ47で加熱して、固体を蒸発させる。反応物供給源40は、アパーチャ41を通じて反応物を配給する。チャンバ42およびチャンバ45内の圧力は、反応物分子がアパーチャ41から基板48に至るまでに数回しか（0回ないし3回）衝突しないように十分に低くなっている。開口部44からチャンバ42を排気し、開口部46からチャンバ45を排気することによって低圧を発生させる。導入された反応物分子は、冷却された基板48または微量てんびん49に衝突すると凝縮して、HFおよびNH<sub>3</sub>の凝縮層50を形成する。基板48および微量てんびん49はマウント51に取り付けられている。反応物が低圧で存在するとき凝縮に必要な基板48の温度は、化合物が高圧力のときに必要な温度より低い。弁52が、管53および管54を通る冷媒の流れを調節する。チャンバ45の圧力が低いので、気相中の反応物と、基板の表面上の膜に凝縮された反応物の間でほとんど交換が起こらない。図5の質量スペクトルは、表面上で反応物が凝縮する際にとったものである。これは、蒸気が主としてNH<sub>3</sub>およびHFを含み、痕跡量のH<sub>2</sub>Oを伴うことを示している。H<sub>2</sub>Oはチャンバ壁から脱着することができる。反応が完了すると、ヒータ55で基板温度を上げて、過剰な反応物の蒸発と、エッチングすべき層との反応を促進することができる。制御装置58は、センサ56でウェーハ温度を監視し、弁52およびヒータ55でその温度を制御する。同じ制御装置58が、微量てんびん49信号を監視し、またセンサ57でチャンバの温度を検知しヒータ47を制御することによってチャンバ40内の反応物の圧力を変えることができる。凝縮膜50の厚さは、シャッタ59で制御することができる。

【0046】代替構成では、チャンバ40に固体の代わりにガスを供給し、固体からの蒸気を気体中で伴出させ、あるいはチャンバ42およびチャンバ45を加熱す

ることもできる。

#### 【0047】例1

次にSiO<sub>2</sub>のエッチング用の特定の装置および配置手順について説明する。空気中でステンレス鋼エフュージョン・セルを重フッ化アンモニウムで充填し、タンタルの外側被覆によって遮蔽されたタングステン・フィラメントから成る放射ヒータにこのエフュージョン・セルを挿入する。重フッ化アンモニウムからの蒸気は、セルを覆う銅製ガスケットの中心にある直径4.5mmの穴を通過する。このアセンブリは、ターボ・ポンプでポンピングされる小形チャンバに収納される。このアセンブリは、ターボ・ポンプでポンピングされるシリコン・ウェーハ・ドーシング・チャンバ上に取り付けられる。エフュージョン・セルは75ないし95℃に加熱され、重フッ化アンモニウムからの蒸気は、-35℃のウェーハ上で約20分間凝縮される。重フッ化アンモニウムはエフュージョン・セルから蒸発するが、表面上の凝縮反応物の組成は特定されず、おそらく化学量論的NH<sub>3</sub>F<sub>2</sub>ではない。ウェーハは10分間にわけて5ないし15℃に加熱し、ときには依然としてウェーハを重フッ化アンモニウム蒸気に当てながら加熱を行うこともある。図7に示す水晶振動数の減少は、反応物の凝縮によるものである。約1600秒の時点で加熱を開始した後、反応物の凝縮は約2000秒経過するまで続く。この後、過剰な反応物が急速に脱着される。重フッ化アンモニウムは合計約30分間凝縮され、10分間の加熱相の最後の3分間に脱着が発生する。点Bでの振動数は、点Aでの振動数よりわずかに低い。なぜなら、SiO<sub>2</sub>反応生成物を含む層は14℃のサンプル温度では揮発性がないからである。反応生成物の脱着後、点Cでの振動数は点Aでの振動数より高くなる。これは、酸化物層の一部がエッチングされるからである。

【0048】配置後、約10ないし9トルの底面圧で、大気に当てずに、UHV表面分析チャンバにウェーハを直接挿入することができる。したがって、低圧酸化物除去用の装置を他の真空システムと統合することができる。

#### 【0049】吸着済み反応物レジームにおけるエッチング用の装置および方法

この実施例の主要な特徴は、凝縮反応物の供給源が反応チャンバ内の他のどの表面の温度よりも低い温度に保持されることである。こうした条件のもとでは、供給源からのすべての分子を表面上だけに吸着させることができ、分子が凝縮して多分子層を形成することはできない。このレジームでは、チャンバ内のガスの組成と、反応物を含む表面膜の組成の間に直接の関係がある。ウェーハ・マウントの温度が凝縮供給源の温度よりも低いと、ウェーハ・マウント上に多分子層反応物膜が形成されることがある。この膜は、気相反応物を脱着し生成し続け、気相反応物は、凝縮反応物の供給源から反応物が



意図的に追加されなくなった後でもウェーハ上に吸着する。ウェーハ表面が凝縮供給源よりも低温である場合は、エッチングの制御も不十分になる。その場合、ウェーハ表面上に多分子層反応物膜が形成されることがあり、エッチングは吸着膜レジームから凝縮多分子層レジームに移行する。

【0050】図面、具体的には図9および図10を参照すると、吸着反応物膜レジームにおいて正確なエッチングを行うための好ましい配置が示されている。容器134内に固体重フッ化アンモニウムが保持されている。容器134は、重フッ化アンモニウムの上方にある蒸気に当たる他の表面の温度以下の温度に維持される。この操作は、熱電対138と制御される温度制御式シュラウド137制御装置121aとによって行われる。あるいは、熱電対138を容器134に取り付けることもできる。チャンバ113の壁はヒータ116を含み、壁の温度が容器134の温度以上に維持されるようになっている。熱伝導によって、シュラウド139およびウェーハ・マウント121の各部分の温度は、容器134とウェーハ114のどちらの表面よりも低い温度に維持される。熱電対131、132、138、および制御装置121aが適切な温度を確保する。ウェーハ114の表面には、たとえば、TEOS酸化物と熱酸化物など、異なる2種類の二酸化ケイ素が露出している。最も簡単な運転モードでは、ウェーハ114、重フッ化アンモニウム容器134、チャンバ113はすべて室温である。チャンバ113を排気し、真空ポンプへの弁128を閉じ、調整弁125と遮断弁110を開く。重フッ化アンモニウムからのHFおよびNH<sub>3</sub>でチャンバ113を充填して、1分未満で「最終圧力」に圧力を上げる。この圧力は、室温での重フッ化アンモニウムの蒸気圧とほぼ等しく、圧力モニタ130によって検出される。最終圧力は、供給源中の凝縮反応物の蒸気圧とほぼ等しく、ソース、ウェーハおよびチャンバがすべて同じ温度の状態決定される。「最終圧力」が決定されると、温度およびポンピング速度を変更することができ、チャンバの圧力がウェーハの温度での最終圧力以下であるかぎり、反応は吸着膜レジームのままである（以下の製造システムの説明を参照されたい）。弁110を開いた後、ウェーハ114の表面上と、二酸化ケイ素で被覆された水晶微量てんびん（QCM）の表面上に、反応物を含む、厚さが単分子層以下の膜115が吸着される。H<sub>2</sub>O反応生成物が生成物層から逸出してチャンバ内部の気状大気中に入るにつれて、チャンバ内部の圧力が徐々に上昇し最終圧力を上回る。生成物層が形成されるにつれて、被覆されたQCM120の質量が増加していく。弁110および125は反応中開いたままである。反応による質量増加は、二酸化ケイ素の除去による質量減少の約2倍であることが分かった。この質量増加は、エッチングされる二酸化ケイ素の量を制御するのに直接使用することがで

きる。なぜなら、（活性化させた化学種で膜を除去する米国特許第5030319号とは対照的に）反応生成物は単に重フッ化アンモニウム蒸気に当てるだけではまったく除去されず、また吸着膜レジームで反応が発生する際に、測定を紛わしくする可能性のある厚い反応物層が基板上に形成されないからである。所望の量の二酸化ケイ素がエッチングされたことをQCM120からの信号が示していると制御装置121aが判定すると、弁110が閉じ、弁128が開き、チャンバ116の排気が開始する。圧力モニタ130を使用して、反応物膜の脱着中に高い圧力によってチャンバ内部で多分子層反応物膜が形成されたかどうかを検出される。チャンバ内のどこかに不要な多分子層反応物膜が形成された場合、チャンバの排気が開始してもチャンバ内部の圧力はすぐには降下しない。さらに、不要な凝縮反応物膜の脱着中に反応物圧力が十分な高さに上昇した場合、不要な反応が発生したことがQCMによって示される可能性がある。ウェーハ114を加熱し、生成物層を脱着させるために、同心管140の内部を循環する熱伝導流体の温度を100℃近くに上げる。モニタ130によって測定され制御装置121aに送られる圧力は、生成物の脱着中上昇する。圧力が降下すると、脱着は完了し、制御装置121aは同心管140内部を循環する熱伝導流体の温度を室温またはそれをわずかに上回る値まで下げる。加工済みのウェーハを取り出し、新しいウェーハを装入することができ、システムは酸化物除去工程を繰り返す準備がきている。

【0051】前述のように、同様な量のTEOSおよび熱二酸化ケイ素を除去することができる。反応生成物の層の厚さを調整することが可能であり、したがって、反応の温度を変え、あるいはHFとNH<sub>3</sub>の比を修正することにより、エッチングされる二酸化ケイ素の量を制御することができる。制御装置121aは、重フッ化アンモニウム反応物の温度を制御するシュラウド137の温度を下げることができ、かつ同心管140内を循環する熱伝導流体の温度を下げることによって、ホルダ121に取り付けられたウェーハ114の温度を下げるができる。あるいは、温度を上げることもできる。この場合も、反応物の凝縮供給源の温度が、反応物蒸気にさらされる他のあらゆる表面の温度より低く維持されるので、チャンバ内に凝縮多分子層膜は形成されない。以下に、温度制御システムについて説明する。弁112を開き、制御装置121aによって弁127を調整して、容器136からHFガスを導入させ、圧力モニタ130によって所望の圧力上昇が検出されるまでこのガス導入を続けることにより、HFとNH<sub>3</sub>の比を増すことができる。HFは、重フッ化アンモニウム・セルから蒸気を導入する前または後に追加することができる。

【0052】凝縮重フッ化アンモニウムの代りに他の反応物凝縮供給源を使用することもできる。本実施例の製

造バージョンでは、たとえそれが好ましい場合でも、二酸化ケイ素で被覆した水晶微量てんびんを含めることはできない。製造バージョンでは、QCMのような適切な薄膜モニタを一時的に使用するだけで、動作が吸着反応物レジームのままになるように工程を較正することができる。

【0053】たとえば、一部の製造システムでは、弁128を完全に閉じるのが困難な場合がある。そのようなとき、シュラウド137、容器134、シュラウド139、およびチャンバ116を、ウェーハ114の温度より高い温度に加熱すると好都合なことがある。弁128が完全に閉じないと、圧力が最終圧力より低い圧力に降下する。反応物の最適圧力は最終圧力に近いので、反応物供給源134を加熱して、圧力を上げて最終圧力に戻す。しかし、本発明は、最終圧力の10分の1ないし20分の1の圧力で動作する。反応物は、供給源134からチャンバ内および弁128外へ連続的に流れる。弁128を閉じることができるシステム、または被覆のないQCM結晶に関する試験によって、製造システムを迅速に較正することができ、多分子層反応物膜の凝縮を避けながら、該システムを最適「最終圧力」で同時に稼働することができる。

【0054】図13は、本発明の実施例で基板上に存在する膜および層を表す。

#### 【0055】温度制御システム

温度制御システムは、ウェーハの表面を、反応物ガスと接触する最低温の表面として維持して、ウェーハ・マウントの他のどの部分にも凝縮多分子層膜が形成されないようにすることが好ましい。温度制御システムはまた、HFおよびNH<sub>3</sub>で処理して二酸化ケイ素を除去するために、ウェーハを-40ないし100℃の範囲で冷却し加熱する便利な方法を提供すべきである。図10は、中心に冷却入口を備え、外側により高温の戻り管を備えることによって、より高温の外側管が反応物ガスと接触するようにした、熱伝導流体を充填した同心配管を使用する解決策を示している。温度制御には2つのフェーズがある。第1フェーズでは、ウェーハが100℃より低く、酸化物層の反応が起こる。第2フェーズでは、ウェーハが100℃近くに加熱され、生成物層が除去される。温度制御サーキュレータ150からの流体は、第1フェーズの低温に冷却される。流体は矢印の方向に流れる。弁152を閉じると、流体が弁151を通過して、内側同心管155に流入する。内側同心管155は、ウェーハ114の裏側付近の、ウェーハ・マウント121の内側に流体を配給する。流体は、矢印の方向に流れ、外側同心管140に戻る。さらに、チャンバの壁157を通過し、温度制御サーキュレータ150に戻る。このフェーズでは、ヒータ中を流体流が通過しないので、制御装置121aによってインライン・ヒータ154に供給される電力が削減される。第2フェーズでは、ウェーハ

114の温度を100℃近くに上げ、これを熱電対158で監視する必要がある。制御装置121aが弁151を閉じ、弁152を開くので、流体は、絞り弁153を通過してから、インライン・ヒータ154を通過しなければならない。熱電対156を使用して、ヒータ154から出る流体の温度を監視する。制御装置121aはインライン・ヒータ154に印加される電力を調整し、あるいは絞り弁153を通る流量を調整する。この調整は、熱電対156によって測定される温度が100℃近くになるまで続けられる。

#### 【0056】薄膜モニタ

本発明では、2種類の膜モニタを使用する。一方の種類は、表面上の膜を検出することができ、他方種類は、表面から脱着して気相に入る膜を検出することができる。表面膜モニタが有用となるには、700Å未満の厚さの膜が検出できる必要がある。感度が高く、膜の絶対量の較正が正確で、使いやすいことから水晶微量てんびんが好ましいが、楕円偏光計や表面に衝突する赤外ビームも表面膜を検出でき、膜の制御に役立つ。他の監視装置も使用できる。圧力モニタは、脱着して気相に入る膜を検出することができる。数分の一ミリトルまで検出できる任意の圧力センサが好ましい。しかし、チャンバを通過する赤外ビーム、または質量分析計を使用して、チャンバ内の圧力変化を検出することもできる。

【0057】これらのモニタは、様々な形でエッチングの制御に役立つ。たとえば、吸着膜レジームでNH<sub>3</sub>およびHFでSiO<sub>2</sub>をエッチングするとき、生成物膜の量は、エッチングされる二酸化ケイ素の量に比例する。この膜は表面上で検出することができ、反応は制御装置によって終了することができる。他のエッチング・システムでは、凝縮の開始を決定することができ、膜厚の変化が検出でき、したがって制御装置によって反応物の正しい量および正しい滞在時間が保証される。SiO<sub>2</sub>で被覆したQCMは、SiO<sub>2</sub>の損失を検出することができる。

【0058】脱着して気相に入る膜のモニタは、チャンバ内部のどこかに不要な膜が凝縮していないかどうかを判定することができる。凝縮している場合、制御装置は温度を変えて膜を除去することができる。モニタはまた、すべての生成物膜が脱着されるように保証することもできる。

#### 【0059】微量てんびんの使用

水晶微量てんびん(QCM)の振動数は、実施例で説明する制御装置内に組み込まれたパーソナル・コンピュータ・ベースのマルチチャネル・スカラによって、時間の関数として記録される。微量てんびんを備えた発振器は、高周波チョーク(図示せず)を介してオープン安定化5V電源から電力を得る。電源線上の発振器信号は、マルチチャネル・スカラに交流結合されている。

【0060】図7は、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスの混合物か

ら二酸化ケイ素上に反応物層が凝縮する際の微量てんびん信号を示す。図7の点Aと点Bの振動数の差を求める場合などの静的振動数測定は、結晶の共振振動数の小さな温度依存性をなくするため、同じ温度で行う。静的振動数測定は、マルチチャネル・スカラではなく、さらに正確なオープン安定化振動数カウンタで行う。QCM振動数は実験中、毎秒10分の2~3サイクル程度で安定し\*

$$T = (N_s d_s / d_f f_c) \{ (1 / \pi Z) \tan^{-1} (Z \tan [\pi (f_s - f_c) / f_s]) \}$$

【0062】上式で、 $N_s$ は水晶では $1.668 \times 10^{13} \text{ Hz} \cdot \text{Å}$ 、 $d_s$ は石英の密度、 $d_f$ は付着膜の密度、 $f$ は結晶の測定された共振振動数、 $f_s$ は無被覆の結晶の共振周波数、 $z$ は水晶と付着膜の音響インピーダンスの比である。水晶上の層は主としてスパッタされた $\text{SiO}_2$ なので、式(1)では、熔融シリコンの $Z$ 値 $1.07$ と密度値 $2.2 \text{ g/cm}^3$ を使用する。薄い層または $Z$ が $1$ に近い場合、 $\{ \}$ 内の式は $(f_g - f_c) / f_g$ とほとんど変わらず、これは本明細書で説明する実験にも当てはまる。重フッ化アンモニウムまたはフッ化水素アンモニウムの密度は $1.5 \text{ g/cm}^3$ である。ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム生成物12には、2つの既知の結晶形の中間の $2.08 \text{ g/cm}^3$ という値を使用する。 $\text{SiO}_2$ 被覆結晶の換算係数は、 $\text{SiO}_2$ では $0.565 \text{ Å/Hz}$ 、重フッ化アンモニウムでは $0.83 \text{ Å/Hz}$ 、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムでは $0.60 \text{ Å/Hz}$ である。

【0063】反応の発生反応物の凝縮または吸着が必要なことの実証

本開示で扱う種類の反応の特徴は、温度が上がるにつれて反応速度が低下することである。低温では、反応物が凝縮して厚い多分子層を形成することがある。温度が上昇して凝縮温度を上回ると、多分子層は形成されなくなるが、再蒸発の前に分子が短時間の間表面上に吸着され続ける。温度が上昇するにつれて、吸着される反応物の量は減少し続ける。被覆QCM結晶と無被覆QCM結晶での実験で、多分子層が凝縮するには高過ぎる温度でも引き続き反応が発生することが確認されている。アンモニアおよびHF反応物の低圧供給源としてエフュージョン・セルを使用すると共に、低温に維持した二酸化ケイ素表面を使用する実施例で、気状反応物が表面と直接反応しないことが示されている。

【0064】図7の配置曲線に示すQCM振動数の減少率から、表面に衝突する反応物フラックスの下限を約 $7 \text{ Å/秒}$ と推定することができる。 $\text{SiO}_2$ 被覆QCMを、 $18.3^\circ\text{C}$ で6分間または $100^\circ\text{C}$ で20分間この反応物フラックスに当てたとき、振動数の変化はそれぞれ $1 \text{ Hz}$ 未満または $3 \text{ Hz}$ 未満である。これは、表面上での反応物の凝縮がほとんどまたはまったく起こらず、 $\text{SiO}_2$ との反応がほとんどまたはまったく起こらないことを示唆している。

【0065】特定の理論に拘束されるものではないが、

＊ている。

【0061】水晶微量てんびんを使用して、吸着層、反応層、および除去された $\text{SiO}_2$ 層の厚さを求める。図7に示す測定した共振振動数を、厚さに変換する必要がある。結晶振動数と付着膜厚に関するMillerとBoleofの方程式の単純バージョンを次に示す。

【数1】

二酸化ケイ素の除去が反応物の凝縮または吸着の後に行われるという観察に対する2つの説明が可能であると仮定する。1つの説明は、凝縮によって、表面における反応物の濃度が、気相反応物よりも何桁も増すというものである。冷却QCM上で凝縮したアンモニアおよびHFの濃度は約 $26 \text{ モル/l}$ であり、これに対し、加熱されたQCMに当たる気状反応物のフラックスの推定モル濃度は約 $10^{-10} \text{ モル/l}$ である。凝縮相では気相よりも高い速度で反応が発生することができるもう1つの理由は、凝縮時に反応物の形が変わることができる、具体的に言うと、イオンが形成できることである。高誘電率の溶媒は、イオンまたはイオン特性を有する反応遷移状態を効率的に安定化する。最良の高誘電率の溶媒は、水、アンモニア、HFなど水素結合を行う溶液である。なぜなら、極性水素結合がイオンの近傍で配向を変えて、追加の安定化を提供するからである。HFを水に溶解すると、重フッ化水素イオン $\text{HF}_2^-$ が形成される。 $\text{HF}_2^-$ は、 $\text{SiO}_2$ に対してHFの約5倍の反応性を有する。赤外分光分析では、アンモニアとHFを含む凝縮層に $\text{HF}_2^-$ が検出される。HFと $\text{NH}_3$ を含む凝縮膜における $\text{HF}_2^-$ およびHFの相対的反応性はわかっていない。

【0066】凝縮固体層の使用によるエッチングの制御HFを含む溶液またはプラズマ中で二酸化ケイ素が反応した後ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムが反応生成物として観察されたが、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム生成物の層を使って、二酸化ケイ素に対するHFの反応を制御できることを発見した。この発見は、酸化物表面上にアンモニアとHFガスの前駆体から既知の厚さの生成物層が形成されるとき二酸化ケイ素の反応速度を測定した際に得られた。溶液またはプラズマ中での反応によって形成された生成物は、イオン衝撃によって溶解または除去すると、反応性を制御する上での該生成物の影響をなくすることができる。凝縮層を使用して表面の反応性を制御する方法は、HFとアンモニアの凝縮膜中でのHFと二酸化ケイ素の反応以外の系にも適用できる。

【0067】表面上に生成物の固体層が形成されるとき、除去されるエッチング層の量は、反応物膜とエッチングされる層の材料の反応の速度と、反応物が固体層を通過する拡散速度 $y$ との組合せによって決定される。生成物の固体層が形成されるので、反応終了後、反応済

みの層を除去するために基板を加熱する必要がある。

【0068】表面上に反応済みの層が存在すると、 $\text{SiO}_2$ 層に対するHFの反応の制御が向上する。HFは未反応の $\text{SiO}_2$ に達するために反応済み層を通過しなければならない。図11は、時間の経過と共に反応済み層の厚さが増すにつれて、HFと $\text{SiO}_2$ の反応の速度が減少することを示している。露出時間が長いと、反応済み層中をHFが拡散する速度はゼロに近づき、反応は本質的に終了する。したがって、除去される酸化物の量は、酸化物表面の反応性よりも、HFが反応済み層中を拡散する固有の能力によって大きく制御される。図12は、25℃で二酸化ケイ素表面および反応物の重フッ化アンモニウム供給源を用いた、TEOSおよび熱酸化物のエッチングを比較したものである。短時間では熱酸化物よりもTEOS酸化物の方が多く反応することが明らかである。これは、反応速度が、拡散ではなく酸化物の固有の反応性によって制御されるからである。約70Åに達した後は、生成物層中を通る反応物の拡散速度が支配的になるので、反応済みの量は類似の値になる。異なる種類の酸化物を同様な量だけエッチングする際に、自己制限厚さを待つ必要はない。

【0069】反応物の拡散が反応速度を制限するのに必要な厚さは、反応の温度を変えることにより制御することができる。自己制限厚さも、反応の温度を変えると制御できる。温度が低いほど、拡散速度が低くなり、自己制限反応厚さが薄くなる。この挙動の証拠は、重フッ化アンモニウムからの凝縮蒸気の数千の層に何分間当てても、温度が-35℃のとき、二酸化ケイ素がわずかに十分の数Å程度しか除去されないことである。

【0070】あるいは、二酸化ケイ素表面より上にあるガスのHと $\text{NH}_3$ の比率を変えることにより、エッチングされる二酸化ケイ素の量を制御することができる。純粋なHFは、非自己制限工程で二酸化ケイ素をエッチングする。ヘキサフルオロケイ酸生成物を形成するにはアンモニアが必要である。酸化物表面の上にあるガスのHFと $\text{NH}_3$ の比率を変えることにより、純粋なHFの無限の厚さから、重フッ化アンモニウム(HF: $\text{NH}_3$ =2)で得られる厚さまでのエッチング厚さを得ることができる。

【0071】図1に示した種類のアンダカットを最小限に抑えるための特に好ましい方法は、生成物層制御を使用するものである。さらに、自己制限厚さを層2の厚さに合致するように調整することができる。

#### 【0072】反応済み層の特徴

凝縮重フッ化アンモニウムと接触させた際の、HFの二酸化ケイ素との反応は、水溶液中での反応と似ている。すなわち、 $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ である。しかし、 $\text{SiF}_4$ は、溶液に放出されるのではなく、捕捉されて凝縮膜内で反応し、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム( $\text{NH}_4$ ) $\text{SiF}_6$ を生成する。ヘキサ

フルオロケイ酸アンモニウムは、反応済み層の赤外スペクトルで観測される。微量でんびんの結果も、反応済み層の存在を示す。アンモニアおよびHFが凝縮した後、未反応の過剰な成分が脱着して、振動数が101Hz減少する。この振動数の減少は、初期に凝縮したアンモニアとHFの厚さ数千Åの層のうち84Åの反応に相当する。図7の2000秒点付近の最小振動数は、8700Åの初期層に相当する。100℃に加熱すると、共振周波数が103Hz増大する。これは、58Åの二酸化ケイ素の除去に相当する。

【0073】反応生成物の分子を含むシリコンの熱脱着スペクトルを図8に示す。質量47、85、33、48、86、49、および87におけるピークの時間依存性が同じであることは、反応済み層からの解放が同時に起こることを示しており、これらの質量は親である $\text{SiF}_4$ から予測される。質量85、86、87は、質量28、29、30のシリコン同位元素を含む $\text{SiF}_3^+$ から生じ、質量47、48、49は $\text{SiF}^+$ から生じ、質量33は $\text{SiF}_2^{++}$ である。これらの熱脱着スペクトルは、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムの反応済み層が熱分解するときに $\text{SiF}_4$ が解放されることと整合している。本反応の $\text{SiO}_2$ 層から出発して、完全にヘキサフルオロケイ酸アンモニウムから構成される反応済み層からの微量でんびん振動数の減少量は、 $\text{SiO}_2$ の除去による振動数の増加量の2倍である。また、生成物層は、水などの溶媒中での洗浄により除去することもできる。

#### 【0074】本発明の有利な諸態様 圧力に関する態様

ある種の応用例では、低圧( $10^{-3}$ トルないし $10^{-10}$ トル)のチャンバ内で、あるいは低圧で稼働するチャンバに取り付けられたチャンバ内でエッチング工程を行う必要がある。反応物の差圧排気源は、上述の低圧運転を可能にするのみならず、次の利点も提供する。反応物の配給が方向性であるため、アンダカットが最小限に抑えられ、あるいはウェーハ上の高アスペクト比の構造が貫通できる。基板上に付着される反応物の量が、したがって除去されるエッチング済み層の量が簡単に制御できる。この種の供給源から離れてエッチングすべきウェーハの表面に衝突する反応物のフラックスは時間的に変化せず、反応チャンバ内のガス分子間の衝突によって強い影響を受けないので、図3に示すシャッタ59、またはシャッタの代りとなることのできる弁を正確なタイミングで開くことによって付着量が容易に制御できる。供給源は、低圧運転について前節で説明したエフューシブ・ソース、超音速分子ビーム源、またはウェーハとの間でほとんど衝突を起こさずに稼働するその他の供給源とすることができる。

#### 【0075】温度に関する態様

異なる運転モードを伴ういくつかの異なる温度レジーム

がある。ここでは基板、チャンバ、および供給源の温度に関連するいくつかの重要な態様について述べる。

【0076】反応物の蒸気圧が温度と共に増加するので、上述の低圧運転では、比較的低い基板温度が必要である。アンモニアとHFまたは重フッ化アンモニウムを使用する上記の例では、温度を下げて反応物を凝縮しやすくしてから、温度を上げて反応生成物の蒸発を促進する必要がある。一定の温度での運転は不可能である。基板の冷却と基板の加熱が共に必要である。図には加熱用コイルを示してあるが（たとえば、図4のヒータ5

5）、どんな形式の加熱も可能であり、急速モードの加熱の効果が最大である。加熱のタイム・スケールは、レーザーによる光を使用する場合の数ナノ秒以下から、従来の手法を使用する場合の数秒までの広い範囲になる。可能なヒータ手段としては、レーザーやランプからのパルス光、抵抗ヒータ、誘導加熱器、電子ビーム・ヒータ、イオン・ビーム・ヒータなどがある。

【0077】もう1つの望ましい運転モードは、温度の循環を必要としないモードである。気状のHFとNH<sub>3</sub>を使用する酸化物除去の場合、温度を、反応生成物の脱着に必要な値より高い値に固定する必要がある。図8は、最適の温度値が50℃ないし150℃の範囲であることを示している。この場合、選択された温度値で固体フッ化アンモニウムまたは重フッ化アンモニウムの上の平衡圧力より高い圧力で、制御された量のアンモニアおよびHFを導入して、エッチングすべき表面上に凝縮または吸着が起こるようにする。凝縮アンモニアおよびHFで二酸化ケイ素を除去する場合の50℃ないし100℃は室温を大きく上回ってはいないが、室温よりずっと高い温度が好ましい場合もある。たとえば、反応物または反応生成物の揮発性が低いときに、反応物供給源、エッチングすべき基板、およびチャンバをすべて室温よりかなり高い温度にすると都合がある。ウェーハが-35℃ないし-45℃より低いとき、重フッ化アンモニウム・セルからの蒸気内の分子は、ウェーハの、衝突した部分に固着する。蒸気圧は10<sup>-8</sup>トルより低いので、再蒸発は無視することができ、固着係数は高い。揮発性の低い他の反応物は、ウェーハが-35℃より高い温度のとき、衝突した場所に固着する。揮発性のより高い反応物では、ウェーハの温度を低くする必要がある。

【0078】化学薬品に関する態様

本明細書で論じる反応はシリコンから酸化物を除去するように設計されているが、他の組合せも可能である。たとえば、正確なエッチング用に設計された本発明の装置で、水溶液と共に一般的に使用される多数の異なる化学薬品を使用することができる。

【0079】特定の供給源の例としては、固体重フッ化アンモニウムの蒸気、HF、NH<sub>3</sub>、およびH<sub>2</sub>Oの溶液、HF、NH<sub>3</sub>、およびH<sub>2</sub>Oの別々の供給源、HFとNH<sub>3</sub>の別々の供給源、HFの気状ソースまたは溶液ソ

ースと結合されたNH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oの溶液などが挙げられる。水以外の溶媒または溶液も使用できる。たとえば、水の代わりにアルコールを使用することができる。HFベースの化学薬品を使用して、シリコン以外の他の基板から酸化物を除去することができる。たとえば、多数のケイ化物上に形成された二酸化ケイ素は、HFを含む凝縮層と反応することができる。二酸化ケイ素以外の他の酸化物は、HFとNH<sub>3</sub>またはH<sub>2</sub>Oを含む凝縮層と反応する。たとえば、実験によると、固体重フッ化アンモニウムからの蒸気を含むHF蒸気は、ゲルマニウムを含む酸化物を除去することができる。純粋なゲルマニウム酸化物でも反応する。

【0080】アンモニウム・イオンを含む固体供給源、またはアンモニアと酸を含む別々の供給源を使用する低圧または高温の化学薬品がいくつかあることに留意されたい。アンモニア自体は高い蒸気圧を有するが、酸との反応時に形成される固体を含むアンモニウム・イオンは特に揮発性が高くない点で、アンモニアはかなり独特であるように思われる。したがって、酸化物以外の膜をエッチングし、アンモニアを含む凝縮膜において類似の反応を示すいくつかの水性化学薬品がある。材料をエッチングする際、大量の材料をエッチングする必要はない。たとえば、本発明の装置および方法によって、痕跡量の金属汚染物を除去することができる。

【0081】好ましい実施例では安定な分子を使用して、反応物供給手段を、ソースまたはチャンバ内の前駆体から反応物を合成する放電源とすることもできる。

【0082】本装置および方法を使用して、基板の表面上に単一の層または部分層から成る化学組成物および構造を作成することができる。すなわち、重フッ化アンモニウムの蒸気によってシリコンから酸化物を除去するとSi-Fを含む表面層が残る。重フッ化アンモニウムの蒸気、次にH<sub>2</sub>Oに順次当てると、Si-Fが除去され、他の化学種でそれが置き換えられる。

【0083】好ましい実施例では反応チャンバ内に単一のウェーハが示してあるが、当業者には、反応チャンバ内の複数のウェーハに対し本発明を同時に実施できることが容易に理解されよう。

【0084】

【発明の効果】本発明は初めて、エッチングすべき表面上の凝縮反応物の膜の組成、厚さ、および表面滞在時間を制御する手段を提供し、それによってエッチング反応の程度を正確に制御することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術の半導体ウェーハの、1つの層に非制御等方性エッチングを施した後の側面図である。

【図2】フローメータを備えた気状反応物の供給源を使用する、薄い層をエッチングするための従来技術の装置の側面図である。



【図3】2成分液体混合物と該混合物の上の蒸気の平衡組成を示す図である。

【図4】反応物の供給源、すなわち、そこから基板へと移動する反応物分子が限られた衝突を受けるときに低いチャンバ圧力で動作できるエフュージョン・セルを備え、表面上に凝縮された膜を制御することによって薄い膜の正確なエッチングを行うための、本発明の実施例の側面図である。

【図5】HFとアンモニアの混合物で酸化物層のエッチングを行うときにチャンバ内に存在する気状混合物の質量スペクトルである。水も存在している。

【図6】反応物をウェーハに迅速に供給できる気状反応物の供給源を使用した、薄い層を正確にエッチングするための、本発明の実施例の側面図である。

【図7】酸化物で被覆したシリコン表面上のアンモニアとHFの凝縮膜を制御する際の微量てんびん信号を時間の関数としてプロットした図である。

【図8】100℃近くで脱着して気相に入る、反応生成物の層からの気相分子の質量を示す熱脱着スペクトルである。

【図9】反応物の吸着層で正確にエッチングするための装置の配置の側面図である。

【図10】ウェーハ・マウントおよび温度制御システムの詳細図である。

【図11】スパッタ二酸化ケイ素を重フッ化アンモニウム・セルの上の蒸気に当てたときの、生成物形成速度を生成物の厚さの関数として示す図である。

【図12】重フッ化アンモニウム・セルの上の蒸気に当\*

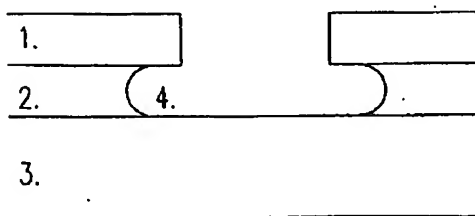
\*てた後のTEOS酸化物および熱二酸化ケイ素のエッチング速度を、露出時間の関数として比較した図である。

【図13】本発明の実施例で基板上に存在する膜および層の典型例を示した図である。上部層は、反応物の凝縮膜または吸着膜、あるいは凝縮膜中に拡散した反応物である。その下にある次の層は、テトラエトキシシラン(TEOS)二酸化ケイ素の層であり、この層の下に熱SiO<sub>2</sub>の層があり、基板はシリコンの層である。言うまでもなく、ヒ素、リン、ホウ素などの原子を含む他の種類のSiO<sub>2</sub>を代りに使用することもできる。

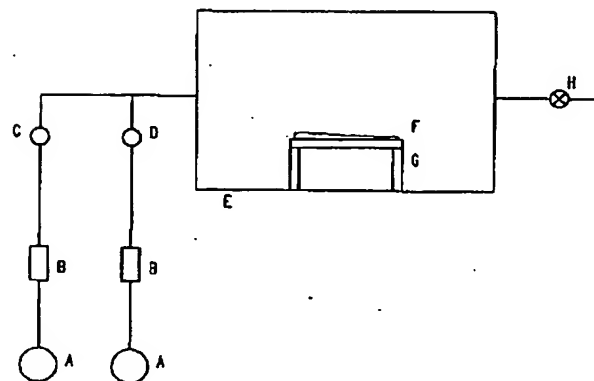
【符号の説明】

- 10 弁
- 13 チャンバ
- 14 基板
- 15 凝縮層
- 16 ヒータ
- 18 管
- 20 水晶微量てんびん
- 21 基板マウント
- 21a 制御装置
- 22 貯蔵器
- 29 貯蔵器圧力モニタ
- 30 チャンバ圧力モニタ
- 31 チャンバ温度モニタ
- 35 反応物
- 37 加熱シュラウド
- 38 温度センサ

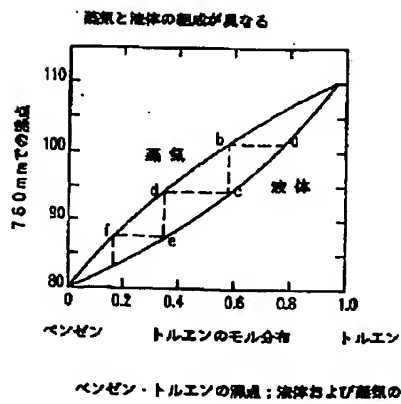
【図1】



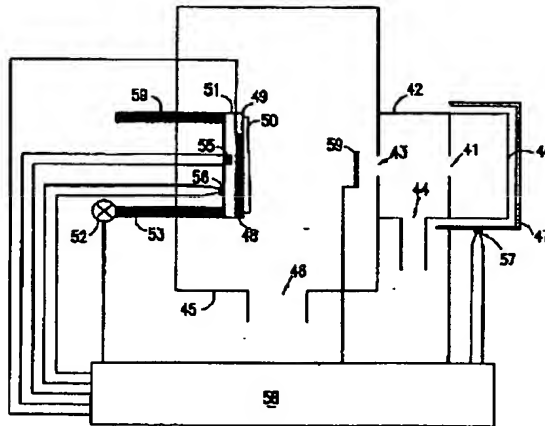
【図2】



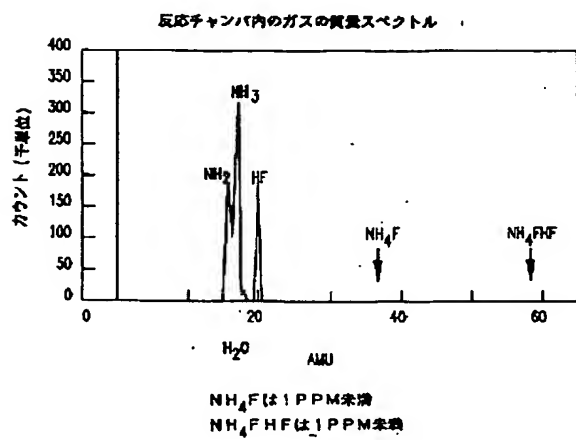
【図3】



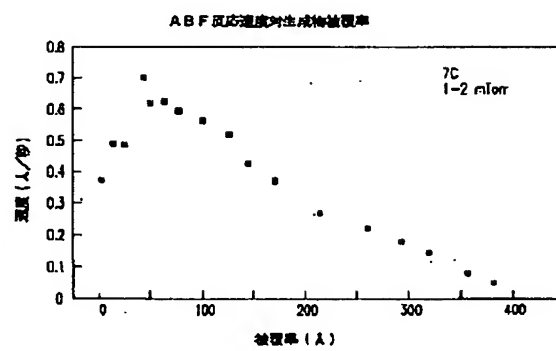
【図4】



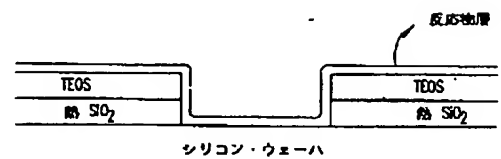
【図5】



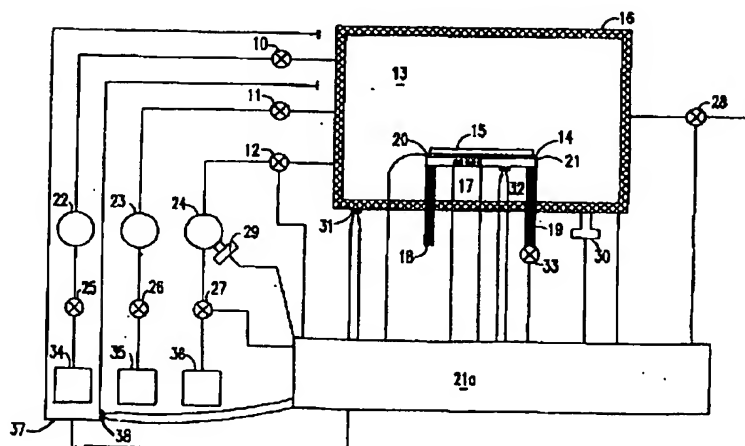
【図11】



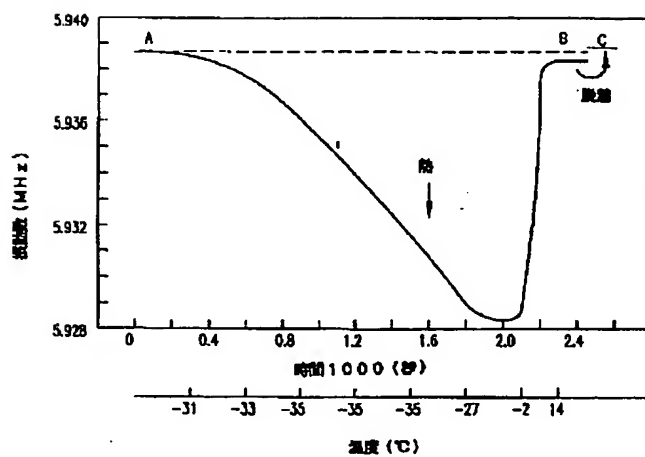
【図13】



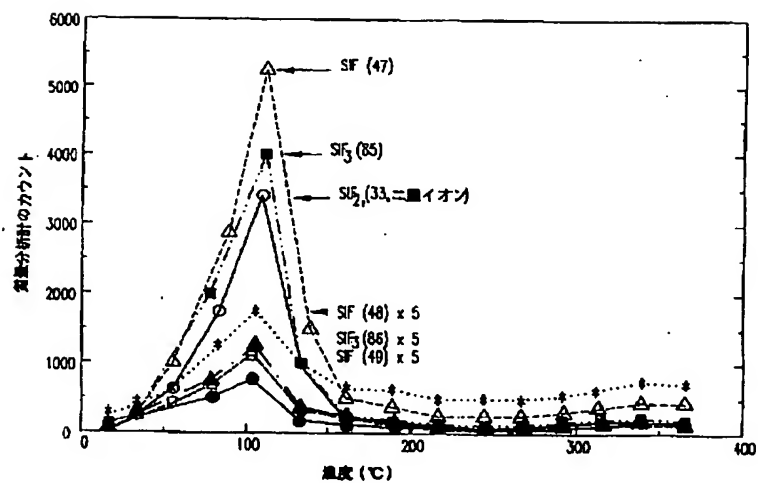
【図6】



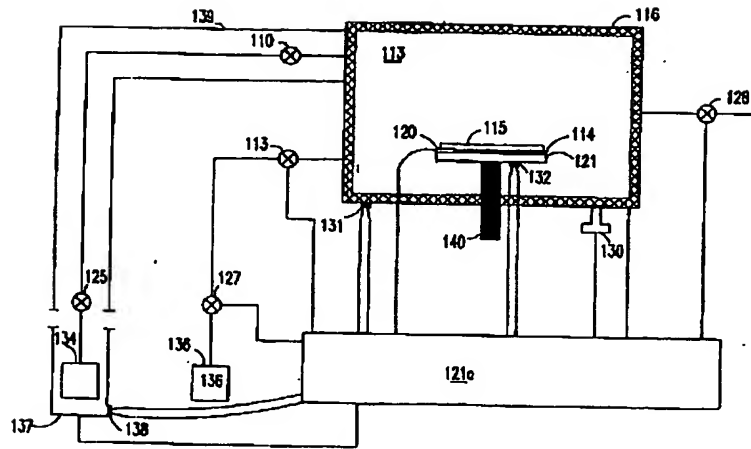
【図7】



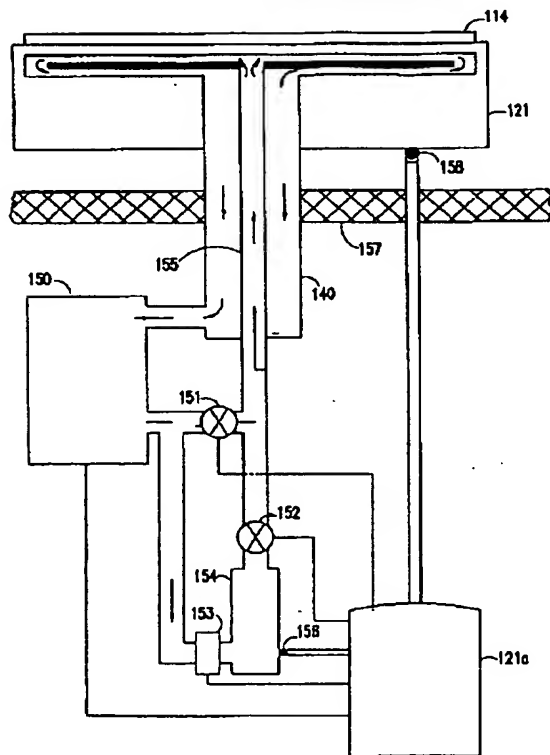
【図8】



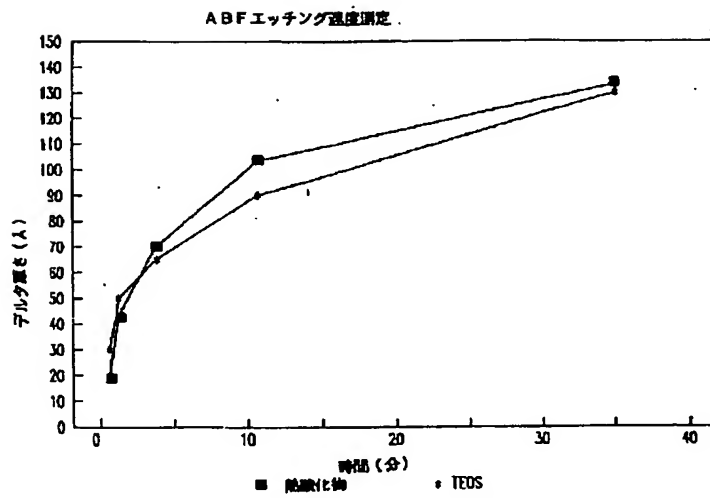
【図9】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 ウェズリー・シー・ナッレ  
 アメリカ合衆国12590、ニューヨーク州ワ  
 ッピングーズ・フォールズ、チェルシー・  
 ケイ 112

(72)発明者 チェン・ファン・ユー  
 アメリカ合衆国10930、ニューヨーク州ハ  
 イランド・ミルズ、ジェファーソン・スト  
 リート 47